УДК 669.018.95

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА СИНТЕЗИРУЕМОГО ВЫСОКОЧИСТОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

В.А. Карелин, С.П. Андриец, А.П. Юферова

Северский государственный технологический институт
E-mail: karelin@seversk.tomsknet.ru

Исследован гранулометрический, фазовый и химический состав высокочистых образцов карбида кремния, полученных из предварительно отмытого порошка поликристаллического кремния различного гранулометрического состава. Разработана технология синтеза карбида кремния из механически активированного порошка. Показано, что синтезированный продукт имеет свойства, необходимые для получения компактных керамических изделий.

Область использования технической керамики постоянно расширяется. Среди применяемых в качестве конструкционных керамических материалов большой интерес представляет карбид кремния (SiC). Полагают, что SiC найдет применение в машиностроении при высоких температурах с учетом его значительной твердости и хороших теплофизических характеристик. Технология спекания высококачественных изделий из карбида кремния еще не получила широкого распространения. Следствием этого является отсутствие разработанных технических условий для исходных порошков. По этой причине продолжаются исследования и поиски новых технологий производства сырых порошков для формования изделий из спеченного высокоплотного карбида кремния. Возможно, что вследствие развития технологии тонкого измельчения, исходные порошки карбида кремния для абразивных и огнеупорных материалов будут применяться и как исходное сырье для осуществления процесса спекания в карбидокремниевые изделия.

При изготовлении применяемых для нужд абразивной и огнеупорной промышленности порошков SiC исходными материалами служат кремнезем (кварцевый песок) и кокс. Их нагревают до 2000 °С в электрических печах, осуществляя синтез методом Ачесона [1] по реакции:

$$SiO_2+3C=SiC+2CO, \qquad (1)$$

получают вокруг нагревательного элемента (керна) зону синтезированного продукта, а за ней – зоны кристаллов низкой чистоты и непрореагировавших компонентов. Полученные в печи продукты разделяют по этим зонам, измельчают, обрабатывают и получают товарную продукцию.

На рис. 1 приведена схема производства порошка SiC металлургического сорта. Процесс производства порошков SiC для спекания керамических изделий подобен процессу получения порошков SiC общего назначения [1].

Согласно [2, 3] SiC как сырье для спекания производят в вертикальных печах, обеспечивая реакцию между тонкоизмельченным порошком диоксида кремния (SiO_2) и углеродом. О производстве тонкого порошка (β-модификации SiC методом взаимодействия элементного кремния и сажи сообщалось в [4, 5]), однако этот способ не нашел применения в промышленности.

Общими недостатками порошков SiC, полученных способом Ачесона, являются высокая загрязненность примесями, большое содержание SiO_2, неоднородность гранулометрического состава, плохая спекаемость и др.

Для получения высококачественной конструкционной керамики рекомендуется использовать чистые, гомогенные, механически активированные порошки SiC тонкодисперсного монофракционного состава с равноосной формой частиц, обладающих одинаковой активностью к спеканию. Существующие технологические процессы являются сложными, трудоемкими и дорогостоящими.

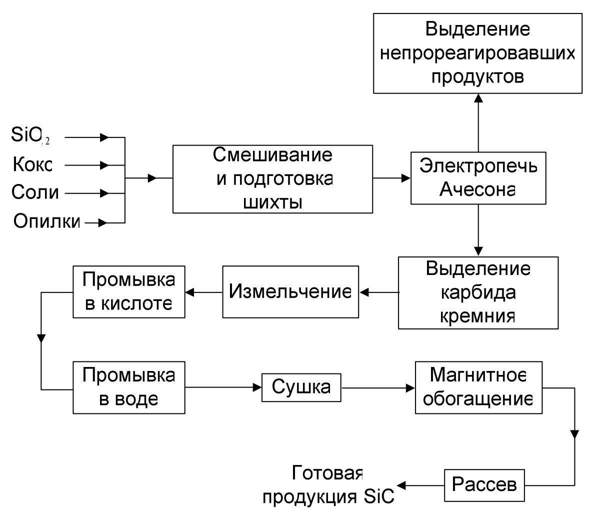


Рис. 1. *Технологическая схема получения порошков карбида кремния методом Ачесона*

Авторами настоящей работы предложена принципиально новая технология производства керамических порошков, отличительная особенность которой – предварительная подготовка исходных порошков кремния и сажи с использованием механически активируемого синтеза (МАС-процесса) [6, 7].

Механически активируемый синтез – новый процесс, в основе которого лежит механическая активация исходных твердых порошков с помощью высокоэнергетического измельчения, с последующим проведением реакции синтеза при высокой температуре. В зависимости от синтезируемых продуктов существуют многочисленные варианты осуществления основного процесса.

Исходный металлургический кремний дробят и измельчают в валковой мельнице до среднего размера частиц $d_{ср}$≤100 мкм. Измельченный порошок кремния отмывают от примесей в смеси неорганических кислот. Очищенный от примесей порошок направляют на тонкое измельчение и механическую активацию в вертикальный реактор и осуществляют процесс измельчения в так называемых "затопленных струях" (МАС-процесс) [8–12]. Активированный порошок кремния классифицируют на монофракции со средним размером частиц до 0,5; 1,0; 3,0 мкм.

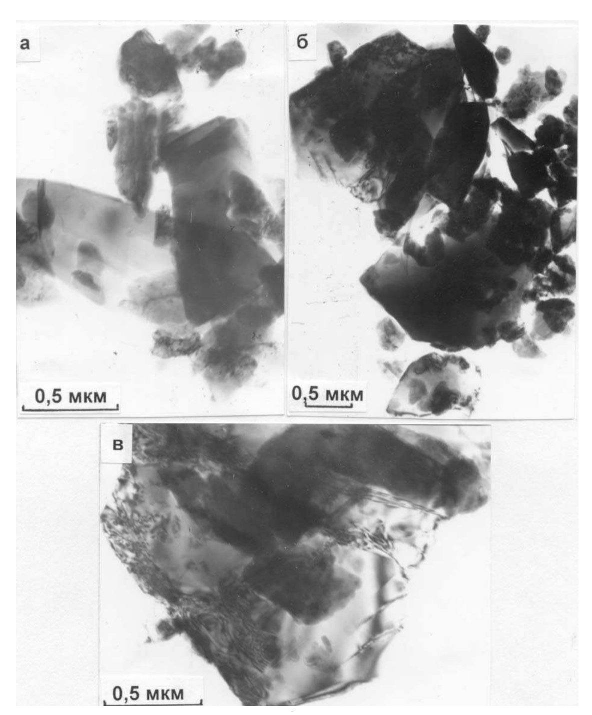


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение кристаллитов порошка кремния

Методами дифракционной электронной микроскопии проведены исследования морфологии, гранулометрии и фазового состава полученного порошка кремния. На рис. 2 показано, что частицы этого порошка являются в основном тонкими пластинами и имеют осколочную форму.

Пластинки не содержат внутри- и межфазных границ, т.е. являются однофазными монокристаллами (рис. 2, *а*, *б*). В отдельных случаях (рис. 2, *в*) в пластинках наблюдается дефектная субструктура в виде дислокационных сеток, расположенных, как правило, вдоль границ, окаймляющих кристаллиты.

Одной из причин формирования дислокационной субструктуры может быть механический способ приготовления порошка кремния. Необходимо отметить, что дислокационная субструктура способствует увеличению коэффициента диффузии вторых элементов, ускоряя процесс науглероживания материала. Средний размер частиц – 274,8 нм (среднее квадратическое отклонение σ=221,3 нм). Гистограмма размеров частиц представлена на рис. 3.

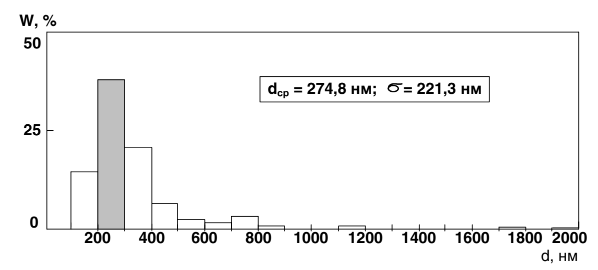


Рис. 3. Распределение частиц порошка кремния по размерам

Из рис. 3 видно, что распределение частиц порошка кремния по размерам может быть описано нормальным логарифмическим законом. Характерной особенностью является наличие в пробе некоторого количества частиц, размеры которых существенно (примерно в 7 раз) превышают размеры основной массы частиц, однако количество таких частиц в общей массе не превышает 2...3 %.

Синтез SiC проводят печным способом в среде аргона при заданных температурах в течение 4 ч. После охлаждения печи синтезированные порошки SiC термически обрабатывают с целью удаления избытка углерода в открытой электропечи в течение 8 ч, осуществляя перемешивание через 4 ч.

После проведения синтеза были исследованы гранулометрический и фазовый составы образцов SiC.

Карбид кремния, синтезированный при 1300 °C

В результате проведенных электронно-микроскопических исследований, рис. 4, установлено, что синтезированный порошок SiC имеет следующий фазовый состав: α-SiC, β-SiC, SiO_2 и графит.

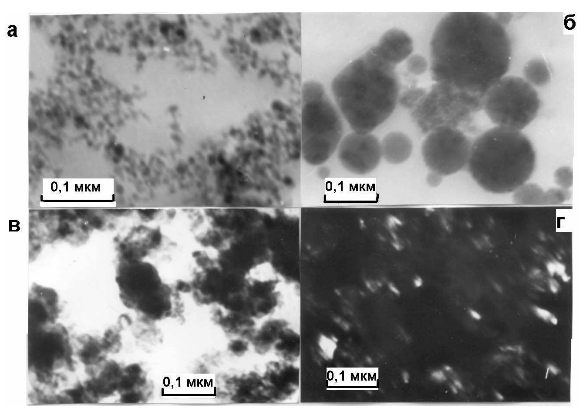


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение кристаллитов карбида кремния: а) β-SiC; б) С-графит; в) α-SiC (в светлом поле); г) α-SiC (в темном поле)

Морфология частиц – сферы. Частицы α-SiC (рис. 4, *в*, *г*) и β-SiC (рис. 4, *а*) располагаются в виде конгломератов размерами 1 мкм и более.

Частицы графита (рис. 4, *б*) с гексагональной и кубической кристаллическими решетками располагаются в виде скоплений или отдельно расположенных кристаллитов.

Диоксид кремния наблюдался в виде частиц сферической формы совместно с карбидной фазой.

Выделить частицы SiO_2 отдельно не удалось. Кристаллический кремний в свободном состоянии также не обнаружен.

По частоте определения данных фаз при индицировании микроэлектронограмм была произведена оценка их содержания в анализируемой пробе: карбид кремния ~70 % (α-SiC – ~47 %, β-SiC – ~23 %), графит ~23 %, SiO_2 ~7 %. Необходимо отметить, что разделение карбидной фазы на α- и β-модификации методами электронной микроскопии не совсем корректно, поскольку соответствующие (наиболее интенсивные) рефлексы данных модификаций имеют близкие значения радиус-векторов, что затрудняет достоверную идентификацию микроэлектронограмм, рис. 5.

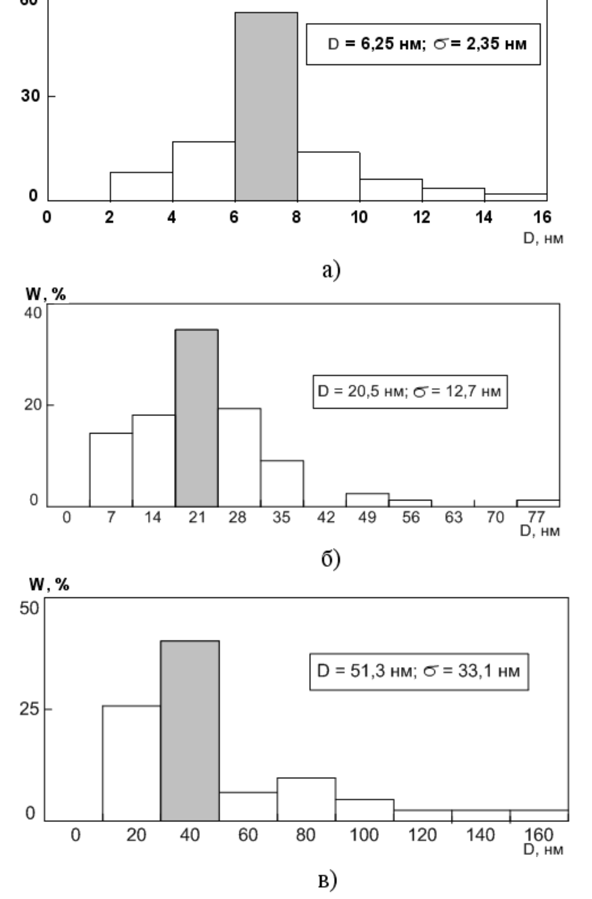


Рис. 5. *Гистограмма размеров частиц: а) β-SiC; б) α-SiC; в) графита*

Карбид кремния, синтезированный при 1600 °С

Методами дифракционной электронной микроскопии проведены исследования морфологии, гранулометрии и фазового состава порошков SiC без отжига (рис. 6, 7) и с отжигом (рис. 8, 9) на воздухе.

На основании проведенных исследований предложена технология синтеза высококачественных тонких порошков SiC с содержанием SiC≥99,0 мас. %, рис. 10.

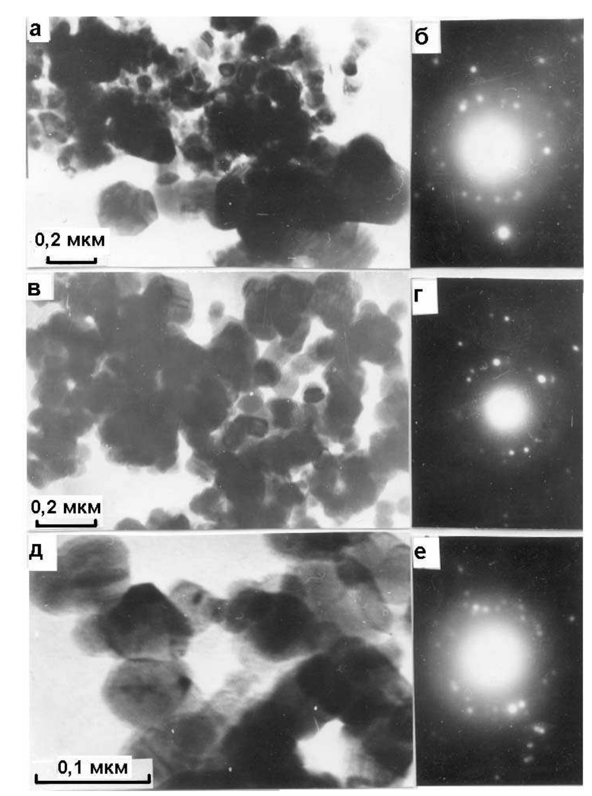


Рис. 6. *Электронно-микроскопические изображения частиц порошка SiC без отжига на воздухе: а) двух размерных классов; б, д) нанометрового диапазона; а, в, д) светлопольные изображения; б, г, е) микроэлектронограммы частиц*

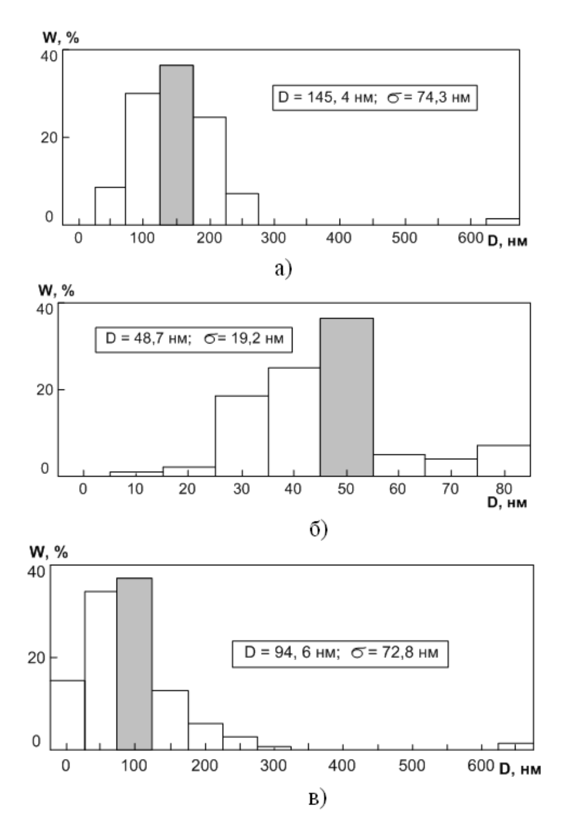


Рис. 7. *Распределение частиц порошка SiC по размерам в образце без отжига на воздухе. SiC получен из порошка Si со средним диаметром до: а) 0,5; б) 1,0; в) 3,0 мкм*

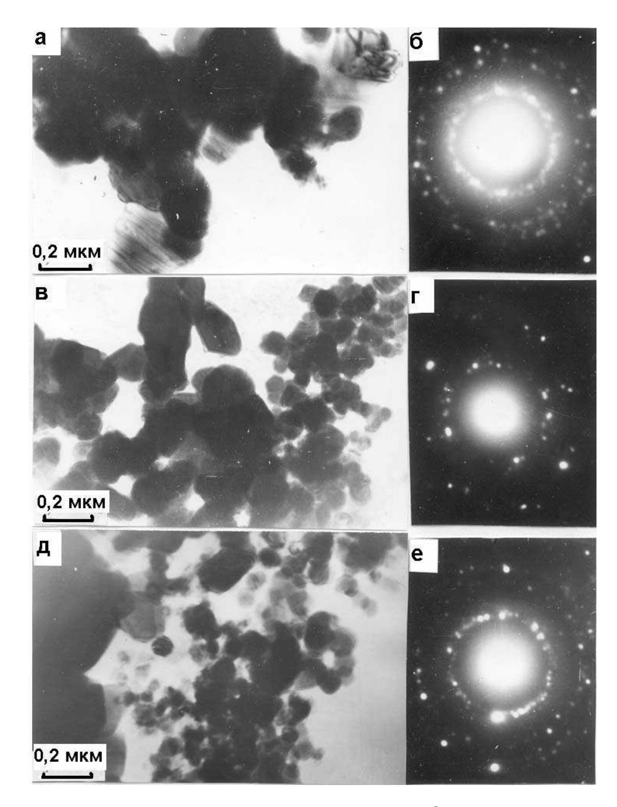


Рис. 8. *Электронно-микроскопические изображения частиц порошка SiC с отжигом на воздухе: а) субмикронный размер; б, в) два размерных класса; а, в, д) светлопольные изображения; б, г, е) микроэлектронограммы частиц*

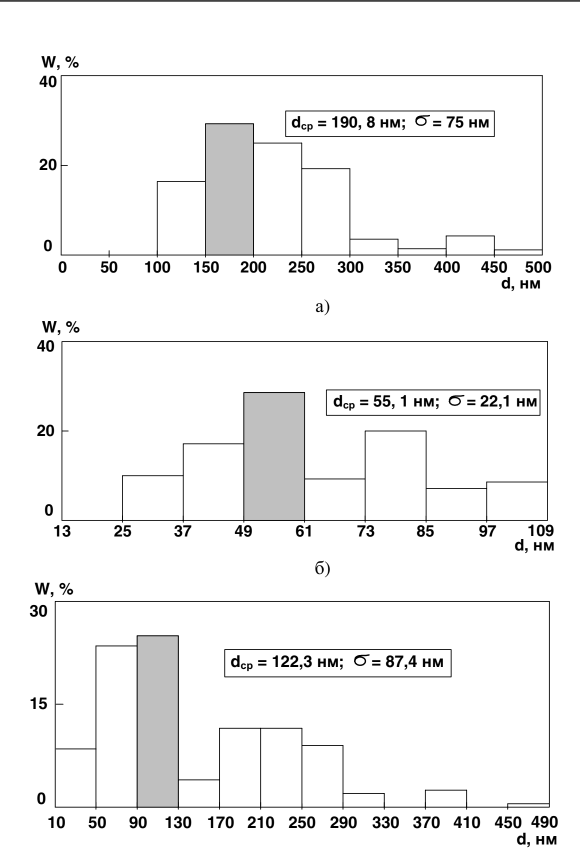


Рис. 9. *Гистограммы распределения частиц порошка SiC в образце после отжига на воздухе: а) субмикронные размеры; б) нанометровые размеры; в) без разбиения частиц на размерые классы*

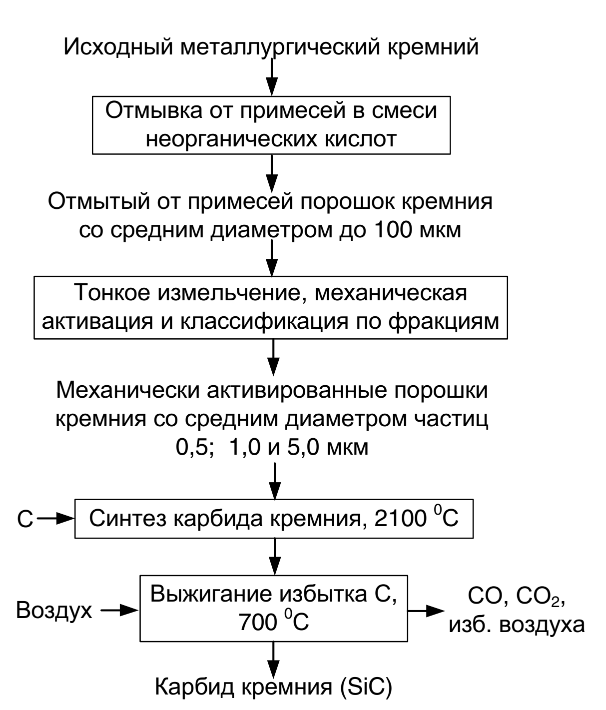


Рис. 10. *Принципиальная технологическая схема производства по выпуску тонкого порошка SiC*

На завершающей стадии получение порошка SiC проводят по предлагаемой технологии в реакторе синтеза из исходных веществ – Si и пиролитического C с его 10 мас. % избытком при 2100 °C. Затем избыток C выжигают на воздухе в муфельной печи при 700 °C.

Выводы

1. Выполнены исследования по получению супертонких порошков SiC с чистотой 99,9 %.
2. Методами дифракционной электронной микроскопии исследованы морфология, гранулометрия, фазовый и химический составы исходного порошка кремния и синтезированного порошка SiC.
3. Определены оптимальные значения температуры синтеза порошка SiC (2100 °C) и размера частиц исходного механически активированного порошка кремния (1...5 мкм).
4. Предложена принципиально новая технологическая схема производства по выпуску керамики на основе SiC.

Разработанный метод позволит создать промышленную технологию синтеза конструкционной и высокотемпературной бескислородной керамики на основе SiC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тонкая техническая керамика // Под ред. Х. Янагида. Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1986. – 279 с.
2. Электротермические процессы химической технологии // Под ред. В.А. Ершова. – Л.: Химия, 1984. – 464 с.
3. Масленникова Г.Н., Мамаладзе Р.А., Мидзута С., Куомото К. Керамические материалы // Под ред. Г.Н. Масленниковой. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
4. Hase T., Suzuki H. A New Method of Synthesis Silicium Carbide // Ёгё кёкайси. – 1978. – № 86 (12). – P. 166–171.
5. Suzuki H., Hase T. Inorganic Ceramic Materials and its Using // J. Amer. Ceram. Soc. – 1975. – V. 58. – № 7. – P. 345–352.
6. Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Юферова А.П. Синтез высококачественных супертонких конструкционных порошков карбида кремния // Збірник наукових праць Інституту ядерних досліджень. – Київ. – 2003. – № 1 (9). – С. 156–166.
7. Карелин В.А., Андриец С.П., Юферова А.П. Синтез высококачественных супертонких конструкционных порошков карбида кремния // Докл. 7-й научно-технич. конф. Сибирск. химич. комб. – 22–25 окт. 2002 г. – Северск, 2003. – Ч. 1. – С. 169–174.
8. Карелин В.А., Ким Е. П., Юферова А.П. Синтез высококачественных супертонких конструкционных порошков карбида кремния // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. научн. трудов отраслевой научно-техн. конф. – 20–23 мая 2003 г., Северск, 2003. – С. 21–24.
9. Карелин В.А., Юферова А.П. Разработка технологии синтеза высокочистого плавленого карбида кремния // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. научн. трудов отраслевой научно-техн. конф. – 12–14 мая 2004 г., Северск, 2004. – Т. 1. – С. 43–48.
10. Карелин В.А., Юферова А.П. Исследование свойств порошкообразного карбида кремния // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности: Матер. Междунар. научно-практ. конф. – 7–9 июня 2004 г., Томск, 2004. – С. 106.
11. Карелин В.А., Андриец С.П., Юферова А.П., Балыков Ю.И. Исследование влияния температуры синтеза на образование карбида кремния различных кристаллических модификаций // Технология и автоматизация атомной энергетики: Материалы отраслевой научно-техн. конф. –17–20 мая 2005. – С. 24.
12. Карелин В.А., Андриец С.П., Юферова А.П. Обоснование технологии синтеза высокочистого карбида кремния // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности: Сб. тезисов докладов. – 7–8 июля 2005 г. , Томск, 2005. – С. 91.

УДК 544.723